Versuche zur Einführung des Selens in organische Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

Karl Martin

aus

St. Ingbert (Pfalz).

Freiburg i. Br.
Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.
1913.

Dekan:
Prof. Dr. Gattermann.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545322_0045

Versuche zur Einführung des Selens in organische Verbindungen.

Entsprechend seiner Stellung im periodischen System zeigt das Selen in chemischer, wie auch in mancher physikalischen Beziehung ein dem Schwefel sehr ähnliches Verhalten. So tritt es wie der Schwefel in verschiedenen Modifikationen auf, besitzt dieselben Wertigkeiten und bildet analoge anorganische und organische Verbindungen.

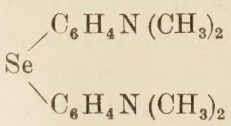
Das Interesse an organischen selenhaltigen Stoffen ist schon seit langer Zeit ein sehr reges. Bereits im Jahre 1836 stellt Löwig (Pogg. Ann. **37**, 552.) Selenmethyl dar, das er durch Destillation von trockenem Selenkalium mit Oxalsäuremethylester erhält. Die Einwirkung von Selenkalium auf Ester bleibt dann lange Jahre hindurch das allein gebrauchte Mittel, um Selen in organische Verbindungen einzuführen. Nur die Arten, Selenkalium zu gewinnen, und die Verbindungen, in die Selen eingeführt werden soll, wechseln. So stellt sich C. A. Joy (Ann. **86**, 35.) ebenso wie Löwig Selenkalium mit Hilfe von Selenwasserstoff und Kalilauge her, läßt aber darauf äthylschwefelsaures Kalium einwirken. F. Wöhler und J. Dean (Ann. **79**, 1.) bereiten das Selenkalium durch Reduktion von Kaliumselenit mit Kohle. Sie destillieren die Lösung dieses Selenkaliums mit methylschwefelsaurem Baryum und glaubten, Methylselenid $(CH_3)_2Se$ erhalten zu haben. Rathke (Ann. **152**, 211.) stellt allerdings später fest, daß bei der Reduktion

des Kaliumselenits mit Kohle Mehrfach-Selenkalium entsteht und daß Wöhler und Dean Methyldiselenid $(CH_3)_2Se_2$ unter Händen hatten.

Der Weg, Selen in organische Verbindungen einzuführen, bleibt auch fernerhin derselbe, wenn auch Rathke (Ann. **152**, 211.) beim Destillieren einer Lösung von Phosphorpentaselenid P_2Se_5 in Ätzalkalien mit äthylschwefelsaurem Kalium als Hauptprodukt Äthylselenid $(C_2H_5)_2Se$ und als Nebenprodukt Äthyldiselenid $(C_2H_5)_2Se_2$ erhält. Denn das reagierende, in der Zwischenphase sich bildende Produkt ist auch hier Selenkalium.

Jackson (Ann. **179**, 1.) erhält auf dieselbe Weise Methylselenid $(CH_3)_2Se$, Benzylmonoselenid $(C_6H_5CH_2)_2Se$ und Benzyldiselenid $(C_6H_5CH_2)_2Se_2$. Er findet jedoch einen neuen, sehr aussichtsvollen Weg zur Einführung von Selen in der Anwendung von Selencyankalium, das er sich nach den Angaben von Crookes (Ann. **78**, 177.) darstellt. Er setzt es mit Benzylchlorid um, wodurch er Benzylselencyanid erhält. Auf die gleiche Weise gelingt es ihm, auch ein Nitrobenzylselencyanid darzustellen.

Alle diese Versuche und mit ihnen die Zahl der organischen Selenverbindungen bleiben den damaligen Mitteln entsprechend in recht bescheidenen Grenzen, bis mit den Arbeiten von Michaelis und Godchaux (Ber. **24**, 765.) ein größerer Umfang in Darstellung und Studium von organischen Selenverbindungen einsetzt. Michaelis und Godchaux benutzen Selenylchlorid zur Einführung von Selen in aromatische Amine. Auf diese Weise erhalten sie aus Dimethylanilin und Selenylchlorid Selenodimethylanilin:



Vor allem waren es aber die Arbeiten von Krafft und seinen Mitarbeitern, die neue Wege zeigten, die zu organischen Selenverbindungen führten. Krafft und Vorster (Ber. **26**, 2817.) benützen metallisches Selen, um es gegen die Sulfongruppe auszutauschen. Sie erhalten durch einfaches Zusammenschmelzen und folgende Destillation von Diphenylsulfon mit Selen im Destillat Diphenylselenid nach der Gleichung:

$$C_6H_5SO_2C_6H_5 + Se = C_6H_5SeC_6H_5 + SO_2.$$

Bereits vorher waren von Chabrié (Ann. Chim. Phys. **20**, 206—286.) Arbeiten über Phenylselenderivate veröffentlicht worden, die allerdings durch Krafft und Lyons (Ber. **27**, 1765.) weitgehende Berichtigung erfuhren. Chabrié versucht mittels Chloraluminium und Selenylchlorid Selen in aromatische Kohlenwasserstoffe einzuführen und gelangt in manchen Fällen zu den gleichen Resultaten wie Krafft und seine Schüler.

Ein weiterer Weg wurde in neuester Zeit mit Erfolg beschritten, indem Selen mit Hilfe von Selencyankalium über die Diazoverbindungen eingeführt wurde. Gattermann und Hausknecht (Ber. **23**, 738.) fanden, daß mittels der Sandmeyerschen Reaktion Aminogruppen in glatt verlaufender Reaktion durch den Rhodanrest ersetzt werden können. Versuche mit Selencyankalium beweisen, daß sich auch hier Selen dem Schwefel ganz analog verhält. Die Anwendung von Kupferselencyanür ist, wie sich ergab, hierbei überflüssig. Gattermann wendet diese Reaktion schon seit längerer Zeit zur Einführung von Selen in aromatische Verbindungen an. Hugo Bauer veröffentlicht jüngst (Ber. **46**, 92.) eine Arbeit, in der auch er diese Methode mit Erfolg anwendet.

Auf andere Art gelangen in neuerer Zeit Price und Jones (Journ. of the Chem. Soc. **95**, 1725.) zu dem Ziel, Selen in organische Verbindungen einzuführen,

indem sie Selen in Kaliumsulfit lösen und auf dieses Kaliumselenosulfat Benzylchlorid einwirken lassen. Sie erhalten so das Kaliumbenzylselenosulfat:

$$C_6H_5CH_2SeSO_3K$$

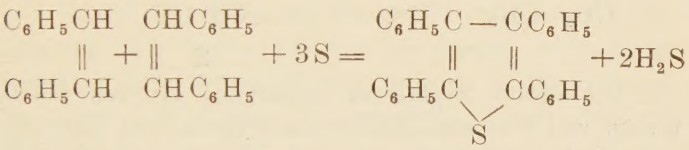
und Benzyldiselenid $(C_6H_5CH_2)_2Se_2$.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Fromm stellte ich nun Versuche an, teils die alten Wege, Selen in organische Verbindungen einzuführen, auf ihre weitere Anwendbarkeit hin zu prüfen, teils neue Wege zu finden, die, wenn möglich, auf einfachere Weise zu selenhaltigen organischen Stoffen führen.

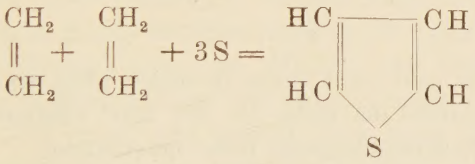
Einwirkung des Selens auf Stoffe mit doppelten Bindungen.

Die leichte Überführung von ungesättigten Verbindungen in gesättigte durch die Addition von einwertigen Nichtmetallen, führte zu dem Gedanken, auch die Überführung durch die Anwendung von zwei- und mehrwertigen Nichtmetallen zu bewirken. Sowohl A. Michael (Ber. **28**, 1636.), als auch Hugo Erdmann (Ann. **343**, 369.) glaubten solche Additionsprodukte von Schwefel an ungesättigte Verbindungen in Händen gehabt zu haben. Obwohl keiner von beiden Autoren auch nur ein einziges reines Additionsprodukt nachweisen kann, scheint doch kein Zweifel darüber zu bestehen, daß die erste Einwirkung des Schwefels auf ungesättigte Verbindungen eine Addition ist. Die Additionsprodukte von Michael und die sogenannten Thioozonide von Erdmann sind nicht nur mit Schwefel und Ausgangsmaterial verunreinigt, sondern auch bereits mit ihren eigenen Zerfallsprodukten. Denn Baumann und Fromm (Ber. **24**, 1456.) und Baumann und Klett

(Ber. **24**, 311.) zeigten, daß die Additionsprodukte, welche aus ungesättigten Verbindungen und Schwefel entstehen, alsbald Schwefelwasserstoff verlieren und in Substitutionsprodukte übergehen. So haben Baumann und Fromm gefunden, daß bei der Einwirkung von Schwefel auf Stilben eine Substitution unter Verlust von Schwefelwasserstoff stattfindet, wobei als Endprodukt Thionessal resultiert. Der Verlauf der Reaktion wird durch die folgende Gleichung wiedergegeben.



Auch bei der Synthese des Thiophens aus Äthylen und Schwefel, welche von Viktor Meyer und Sandmeyer (Ber. **16**, 2176.) ausgeführt wurde, beruht der Eintritt des Schwefels auf einer gleichzeitigen Abspaltung von Wasserstoff, der als Schwefelwasserstoff entweicht:

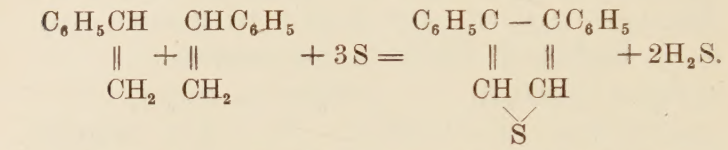


Die Einwirkung des Selens auf Stilben sollte nun zeigen, ob sich Selen an Stoffe mit doppelter Bindung anlagern läßt und ob auch hierbei eine Substitution eintritt analog der Bildung des Thionessals aus Stilben und Schwefel. Trat Substitution ein, so mußte das Auftreten von Selenwasserstoff den Verlauf der Reaktion nach dieser Richtung hin anzeigen.

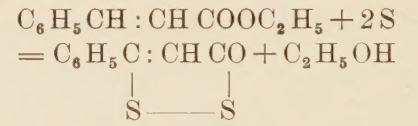
Bei mehrstündigem Erhitzen von Selen und Stilben bis zum Sieden war jedoch Selenwasserstoff nicht nachzuweisen. Bei der Destillation ging fast reines Stilben über und der Rückstand erwies sich als unverändertes

Selen. Die Wiederholung des Versuches unter gesteigerter Temperatur im Bombenrohr führte zu dem gleichen negativen Resultat.

Die Zimtsäure zerfällt nach Baumann und Fromm (Ber. 24, 3311.) mit Schwefel in Styrol- und Kohlensäure; Styrol aber bildet mit Schwefel Diphenylthiophene z. B.



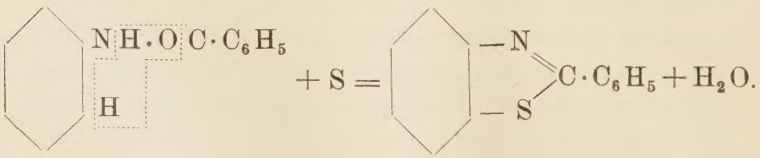
Um diesen Zerfall zu vermeiden, erhitzen Baumann und Fromm Zimtsäureaethylester mit Schwefel und erhalten eine von der vorhergehenden abweichende Reaktion, bei welcher Alkohol abgespalten und das innere Disulfid der tautomeren Thiobenzoylthioessigsäure gebildet wird.



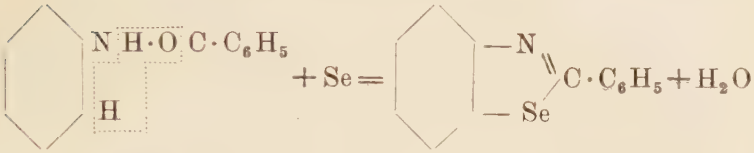
Selen geht auch diese Reaktion nicht ein. Selbst beim Erhitzen im Rohr bis auf 250° reagieren Selen und Zimtsäureaethylester nicht miteinander.

Einwirkung von Selen auf Säureanilide.

A. W. Hoffmann (Ber. 12, 2359.; 13, 1223.; 20, 2259.) berichtet in seinen Arbeiten über Amidothiophenole, daß beim Kochen von Schwefel mit Säureaniliden sich unter Austritt von Wasser Thiazole bilden.



Es lag nahe, diese Reaktion auf Selen zu übertragen und zu versuchen, durch Einwirkung von Selen auf Benzanilid Phenylbenzoselenazol zu erhalten.



Erhält man Selen mit Benzanilid während mehrerer Stunden über freier Flamme am kurzen, weithalsigen Steigrohr in lebhaftem Sieden, so tritt die Reaktion ein. Es bildet sich Wasser, das anscheinend auf Teile des Benzanilids verseifend einwirkt, da in den entwickelten Dämpfen Anilin und Benzoësäure nachgewiesen werden konnten. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem schwarzen Kuchen. Durch wiederholtes Auskochen mit konzentrierter Salzsäure erhält man eine gelbgefärbte Lösung, aus der man durch Neutralisieren mit Soda, eine gelbbraune Kristallmasse erhält, die jedoch durch Harze stark verunreinigt ist. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol oder Eisessig erhält man farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 117°. Die Ausbeute ist mäßig und beträgt nicht mehr als 15 bis 20%, berechnet auf das angewandte Selen.

0,2070 g gaben 0,4598 g CO_2 und 0,0660 g H_2O

0,1834 g „ 0,0566 g Se

0,2418 g „ 11,9 ccm N (17°, 737 mm)

Berechnet für $C_{13}H_9SeN$		Gefunden:
C	60,46	60,58
H	3,49	3,56
Se	30,62	30,86
N	5,43	5,49

Phenylbenzoselenazol verhält sich ähnlich wie das entsprechende Thiazol. Es löst sich in konzentrierten Mineralsäuren, zeigt mithin die Eigenschaften einer Base. Jedoch sind diese so schwach, daß die Salze schon durch Wasser zerlegt werden. Es löst sich ferner in fast allen organischen Lösungsmitteln und sublimiert unzersetzt. Beim gelinden Erwärmen tritt deutlich der angenehme Geruch nach Rosen auf, der jedoch bei höherer Temperatur unangenehm stechend wird. A. W. Hoffmann sagt von dem Phenylbenzothiazol: „Eine bemerkenswerte Eigenschaft des Körpers ist der angenehme Geruch nach Teerosen und Geranien, welcher namentlich bei gelindem Erwärmen deutlich wahrnehmbar wird. Es ist dies von einem Körper, welcher 15% Schwefel enthält, alles, was man verlangen kann.“ Umso bemerkenswerter ist wohl noch der Geruch des Selenazols, das gar 30% Selen enthält.

Hugo Bauer (Ber. **46**, 92.) hat vor kurzem versucht, auf demselben Wege zum Selenazol zu kommen. Es ist ihm dies aber merkwürdigerweise nicht gelungen; denn er sagt: „Die Reaktion zwischen Benzanilid und Selen trat jedoch auch bei mehrstündigem Erhitzen bis zum Siedepunkt des Benzanilids nicht ein.“ Infolge dieses Irrtums hat Hugo Bauer nach einem anderen Wege zur Darstellung des Selenazols gesucht und ist dabei vom Nitroanilin ausgegangen, aus dem er über die Diazoverbindung mittels Selencyankalium das o-Nitrophenylselencyanid erhält. Durch Verseifen des o-Nitrophenylselencyanids mittels Natronlauge und gleichzeitige Reduktion mit Natriumhydrosulfit bildet sich das o-Aminoselenophenol, das er in Form seines Zinksalzes isoliert. Aus dem Zinksalz gewinnt er dann durch Einwirkung von Benzoylchlorid unter gleichzeitiger Abspaltung von Salzsäure und Wasser das Phenylbenzoselenazol.

$$Zn\begin{matrix}Se\cdot C_6H_4NH_2\\ Se\cdot C_6H_4NH_2\end{matrix} + 2\,C_6H_5COCl$$

$$= 2\begin{matrix}-N\\ -Se\end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_5 + 2\,H_2O + ZnCl_2$$

Hugo Bauer findet denselben Schmelzpunkt des Phenylbenzoselenazols, der oben angegeben ist.

Während die dem Thio- und Selenazol analoge Sauerstoffverbindung das Phenylbenzoxazol schon durch Säuren mit Leichtigkeit in ihre Bestandteile gespalten wird (A. W. Hoffmann, Ber. **12**, 2362.), wird das Thiazol bei tagelangem Erhitzen mit Salzsäure im Bombenrohr nicht angegriffen. Die Thiazole werden in der Kalischmelze bereits in 10—15 Minuten in o-Aminothiophenole und Benzoësäure verwandelt. Die Selenazole dagegen bieten sogar der Kalischmelze Widerstand. Es ist nicht gelungen, eine Spaltung herbeizuführen.

Einwirkung von Halogen auf Selenazol.

Wiederholt wurde darauf hingewiesen, daß Metalloidbasen von der Form R_nMd, wobei R einen organischen Rest, $_n$ die Zahl der Wasserstoffatome bedeutet welche das Metalloid Md zu binden vermag, Halogene addieren unter Bildung salzartiger Verbindungen von der Form R_nMdHlg_2 z. B.

$$(CH_3)_3N + J_2 = (CH_3)_3NJ_2$$

(Remsen und Norris, Amer. Chem. Journ. **18**, 90. und **20**, 51.) und

$$(C_6H_5)_2Se + Br_2 = (C_6H_5)_2SeBr_2$$

(Krafft und Vorster Ber. **26**, 2818.). Wenn auch beim Selenazol die beiden Metalloide Stickstoff und

Selen in einem sehr beständigen Ringe ihre Stellung haben, so entsprechen doch beide den Bedingungen einer salzbildenden Metalloidbase der Form R_nMd; denn der Stickstoff sowohl ist tertiär, wie das Selen zweifach an organische Reste gebunden. Der Eintritt von Halogen konnte in 3 verschiedenen Arten verlaufen. Es konnte sowohl das Stickstoffatom allein oder das Selenatom allein zwei Halogenatome anlagern, es konnten aber auch (und das war bei der gleichwertigen Stellung beider Metalloide das wahrscheinlichere) beide je zwei Halogenatome aufnehmen. Versuche mit Jod und Brom zeigten, daß Selenazol befähigt ist, vier Atome Halogen zu addieren.

Phenylbenzoselenazoltetrajodid.

Phenylbenzoselenazol wurde in möglichst wenig Chloroform gelöst und soviel Jod hinzugegeben, daß auf 1 Molekül Selenazol 4 Atome Jod kamen. Diese Mischung wurde unter Rückfluß zwei Stunden auf dem Wasserbade gekocht, worauf sich beim Erkalten grünschwarze metallisch glänzende Kristalle ausschieden, welche unter Zersetzung bei 84° schmelzen. Sie sind löslich in Chloroform und Alkohol. Mit Aetzalkalien, Soda und Jodkaliumlösung spaltet Phenylbenzoselenazoltetrajodid bereits in der Kälte Jod ab. Die Abspaltung wird beim Erwärmen mit Alkalien und beim Zusatz von Thiosulfat zur Jodkaliumlösung quantitativ.

Deshalb wurde das Phenylbenzoselenoazoltetrajodid mit Jodkaliumlösung gekocht und mit Thiosulfat titriert.

0,2832 g verbrauchten 14,84 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Berechnet für $C_{13}H_9SeNJ_4$	Gefunden:
J 66,30	66,53

Phenylbenzoselenazoltetrabromid.

Läßt man Bromdämpfe über Phenylbenzoselenazol streichen, so färben sich die Kristalle ziegelrot und scheinen zu zerfallen. Also schon bei dieser oberflächlichen Berührung geht eine Aufnahme von Halogen vor sich. Um Phenylbenzoselenazoltetrabromid darzustellen, versetzt man eine möglichst konzentrierte Lösung von Phenylbenzoselenazol in Chloroform unter Eiskühlung mit Brom. Es fällt ein ziegelrotes Pulver aus, das auch nach dem Auswaschen mit wenig Äther und Trocknen nach Brom riecht. Trotzdem scheint es recht beständig zu sein, da es sich lange Zeit ohne bemerkenswerte Zersetzung aufbewahren lässt. Es schmilzt bei 134°. Mit Soda entfärbt es sich in der Kälte fast augenblicklich, indem es sein gesamtes Brom abgibt. Auf diese Weise wurde eine Brombestimmung ausgeführt, indem das Bromid mit Soda gekocht wurde. Das Filtrat wurde mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und das Brom mit Silbernitrat gefällt.

0,6208 g gaben 0,8026 g AgBr.

Berechnet für $C_{13}H_9SeNBr_4$	Gefunden:
Br 55,33	55,02

Konstitution und Spaltung der Phenylbenzoselenazoltetrahalogenide.

Die Alkylderivate der Metalloide addieren Halogene in erster Phase und zwar stets am Metalloid selbst. Viele dieser Additionsprodukte sind indessen sehr unbeständig und verwandeln sich unter Umständen sehr rasch in Substitutionsprodukte, bei welchen das Halogen in den organischen Rest eingetreten ist. Demnach konnten die Tetrahalogenide des Phenylbenzoselenazols das Halogen sowohl an den Metalloiden, als auch im

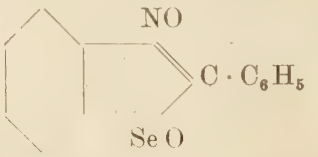
Kohlenwasserstoffrest, als auch an beiden Stellen enthalten. Es unterliegt indessen keinem Zweifel, daß in den beiden, oben beschriebenen Tetrahalogeniden die Halogene an die beiden Metalloide, Stickstoff und Selen, gebunden sind, da sie so leicht durch Alkalien, und vor allem Jod durch Jodkalium und Thiosulfat, abgespalten werden konnten. Einer derart leichten Abspaltung ist ein an den Kern gebundenes Halogen nicht fähig.

Bei der Abspaltung der Halogene von Metalloidbasen kann, wie Fromm (Ann. **396**, 76.) angibt, die Reaktion in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen. Entweder wird das Halogenid hydrolytisch gespalten, wobei Basenanhydride der Form R_nMdO entstehen, oder aber die Halogenide dissoziieren nach folgender Gleichung:

$$R_nMdHlg_2 = R_nMd + Hlg_2.$$

Wasser, Alkalien, Silberoxyd und Silberacetat sind im allgemeinen geeignet, die hydrolytische Spaltung hervorzurufen und so die Halogenide in die entsprechenden Oxyde zu verwandeln. Wenn indessen die Dissoziationsgeschwindigkeit wesentlich größer ist, als die Hydrolysierungsgeschwindigkeit, so wird den Halogeniden durch die genannten Reagentien wohl das Halogen entzogen, aber nicht unter Bildung der bei der Hydrolyse zu erwartenden Oxyde, sondern unter Rückbildung der Metalloidalkyle.

Von den Phenylbenzoselenazoltetrahalogeniden durfte man bei hydrolytischer Spaltung die Oxydbase



erwarten. Es trat jedoch Dissoziation ein, sowohl bei Anwendung von Alkalien, wie auch bei Verwendung von feuchtem Silberoxyd und Silberacetat. Bei allen Reak-

tionen wurde aus dem Tetrajodid und Tetrabromid reines Phenylbenzoselenazol zurück gebildet, das durch den Schmelzpunkt indentifiziert wurde. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, daß kein Halogen in den Kern eingetreten ist.

Reaktionen mit Selencyankalium.

Wie bereits eingangs erwähnt, gelingt es leicht, die an den Kern gebundenen Aminogruppen über die Diazoverbindungen durch den Selencyanrest mittels Selencyankalium zu ersetzen. Ebenso hat Jackson (Ann. **179**, 15.) gefunden, daß sich aliphatisch gebundenes Halogen gegen den Selencyanrest austauschen läßt. Auf diese Art gelingt es ihm, Benzylselencyanid aus Benzylchlorid und ein Nitrobenzylselencyanid vom Schmelzpunkt 122,5° aus Nitrobenzylchlorid darzustellen. Dieses Nitrobenzylselencyanid, über dessen Konstitution Jackson keine Angaben macht, ist zweifellos das p-Nitrobenzylselencyanid: denn sein Ausgangsmaterial: das Nitrobenzylchlorid vom Schmelzpunkt 71°, welches er sich nach der Methode von Strakosch (Ber. **6**, 1056.) herstellt, ist das p-Nitrobenzylchlorid. A. Trory (Ber. **24**, 2563.) benützt denselben Weg zur Gewinnung von o-Cyanbenzylselencyanid aus o-Cyanbenzylchlorid.

o-Nitrobenzylselencyanid.

Da bisher nur p-Nitrobenzylselencyanid bekannt war, wurde als ein weiteres Derivat das o-Nitrobenzylselencyanid dargestellt. Eine alkoholische Lösung von o-Nitrobenzylchlorid wird mit der äquivalenten Menge Kaliumselencyanid unter Rückfluß kurze Zeit gekocht. Die Reaktion verläuft sehr rasch und liefert eine fast quantitative Ausbeute. Beim Erkalten der Lösung

scheiden sich große glasharte Kristalle von hellgelber Farbe aus, deren Menge durch Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser noch vermehrt werden kann. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol oder Eisessig schmelzen sie bei 77°. Bei der trockenen Destillation zersetzt sich o-Nitrobenzylselencyanid explosionsartig bei ca. 215°.

0,1990 g gaben 0,0652 g Se.

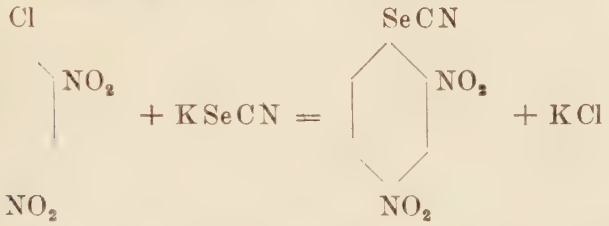
Berechnet für $C_8H_6N_2O_2Se$	Gefunden:
Se 32,78	32,76.

o-Nitrobenzylselencyanid ist, wie anscheinend die Selencyanide fast allgemein, gegen Säuren sehr beständig. Weder von heißer Salzsäure, noch von Salpetersäure wird die Selencyangruppe angegriffen. Alkalien dagegen lösen es mit rotbrauner Farbe unter Entwicklung eines an Cyanverbindungen erinnernden Geruches. Diese Lösung enthält das o-Nitrobenzylselenmerkaptid; denn sie gibt, wohl unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes, o-Nitrobenzyldiselenid in hellgelben Schuppen aus Alkohol vom Schmelzpunkt 103°, der sich mit dem von Price und Jones (Journ. of the chem. Soc. **95**, 1736.) angegebenen Schmelzpunkt 103,5° des o-Nitrobenzyldiselenids deckt.

Dinitrophenylselencyanid.

Obwohl es, wie erwähnt, schon lange bekannt ist, daß sich aliphatisch gebundenes Halogen mit sehr guter Ausbeute gegen den Selencyanrest austauschen läßt, so ist es dennoch bisher anscheinend nie versucht worden, diese Reaktion auf aromatisch gebundenes Halogen zu übertragen. Hierbei zeigt es sich, daß bei aromatisch gebundenem Halogen die Reaktion mit Selencyankalium bei weitem nicht der allgemeinen Anwendung fähig ist, wie bei den Derivaten des Benzyl-

chlorids. o- und p-Nitrochlorbenzol setzen sich auch bei mehrstündigem Kochen in alkoholischer Lösung mit Selencyankalium nicht um. Chlor-2, 4-dinitrobenzol tauscht dagegen sein Halogen sehr leicht gegen den Selencyanrest aus.



Beim Kochen von Selencyankalium mit Chlor-2,4-dinitrobenzol in konzentrierter, alkoholischer Lösung bildet sich in rasch verlaufender Reaktion 2,4-Dinitrophenylselencyanid. Beim Erkalten kristallisiert es in hellgelben, glasigen Kristallen vom Schmelzpunkt 163° aus, die sich aus Alkohol und Eisessig umkristallisieren lassen.

0,1982 g gaben 0,2228 g CO_2 und 0,0234 g H_2O
0,2242 g „ 0,0650 g Se.
0,1892 g „ 27,4 ccm N (28°, 743 mm)

Berechnet für $C_7H_3N_3O_4Se$		Gefunden:
C	30,88	30,66
H	1,10	1,32
Se	29,04	28,99
N	15,44	15,49

Dieser Vorgang ist nicht ohne Analogie; denn Austen und Smith (Am. 8, 90.) erhielten beim Kochen von Brom-2,4-dinitrobenzol mit Rhodankalium und Holzgeist das 2,4-Dinitrophenylrhodanid.

Bei der Beschreibung des o-Nitrobenzylselencyanids wurde darauf hingewiesen, daß die Selencyangruppe gegen Säuren sehr beständig ist. Ein weiteres Beispiel

liegt hier vor. Das 2,4-Dinitrophenylselencyanid löst sich ohne Veränderung beim Erwärmen in konzentrierter Salpetersäure auf und kristallisiert beim Erkalten dieser Lösung wieder aus. Nur konzentrierte Schwefelsäure zerstört es sofort unter Abscheidung von Selen.

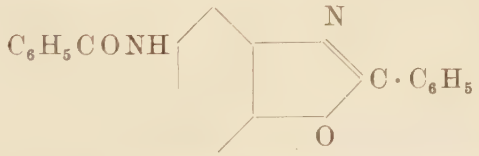
2,4-Dinitrophenyldiselenid.

Dagegen ist die Selencyangruppe (gleichgiltig ob sie aliphatisch oder aromatisch gebunden ist) äußerst empfindlich gegen Alkalien. Bereits wässerige Soda greift 2,4-Dinitrophenylselencyanid an und löst es langsam mit braunroter Farbe. Stark verdünnte Ätzalkalien verseifen es vollständig, wobei ein intensiver Geruch auftritt. Diese alkalische braunrote Lösung enthält das 2,4-Dinitrophenylselenmerkaptid, das jedoch durch Fällung mit Säuren als Selenmerkaptan nicht isoliert werden konnte, da es sofort durch den Luftsauerstoff zum Diselenid oxydiert wird. Die anfänglich klare alkalische Lösung trübt sich sehr bald durch die Ausscheidung schmutzigbrauner Flocken von Diselenid. Zur Darstellung des 2,4-Dinotrophenyldiselenids wurde das 2,4-Dinitrophenylselencyanid in Alkalien gelöst und längere Zeit ein kräftiger Luftstrom durch die siedende Lösung geleitet. Es scheidet sich ein voluminöser brauner Niederschlag aus, der aus Nitrobenzol in gelben, seideglänzenden Flittern kristallisiert. In den andern gebräuchlichen Lösungsmitteln ist das 2,4-Dinitrophenyldiselenid fast unlöslich. Es schmilzt unter heftiger Zersetzung bei 264—265°.

0,1514 g gaben 0,0486 g Se.
0,1460 g „ 15,4 ccm N (26°, 748 mm)

Berechnet für $C_{12}H_6N_4O_8Se_2$	Gefunden:
Se 32,11	32,10
N 11,38	11,46

In der Hoffnung, das Diaminoselenmerkaptan zu erhalten, wurde das Dinitroselencyanid mit Alkalien und Natriumhydrosulfit erwärmt. Dabei geht, wie erwartet, die organische Substanz in Lösung und die braunrote Farbe der Selenmerkaptidlösung verschwindet allmählich unter dem Einflusse des Reduktionsmittels. Um aus dieser alkalischen Lösung, welche zweifellos noch überschüssiges Hydrosulfit enthielt, das neue Diamin abzuscheiden, erschien es zweckmäßig, sie mit Benzoylchlorid zu behandeln. Dabei entsteht denn auch ein schwer lösliches Benzoylderivat, welches aus Nitrobenzol in Nadeln vom Schmelzpunkt 236° kristallisiert. Eine nähere Untersuchung zeigt indessen, daß die neue Verbindung selenfrei ist. Aus der Analyse derselben scheint hervorzugehen, daß hier das bisher nicht bekannte Benzamidophenylbenzoxazol



vorliegt. Da der Kohlenstoffwert der Analyse etwas zu niedrig, der Stickstoffwert etwas zu hoch ausfällt, kann man annehmen, daß die Substanz mit einer kleinen Menge Aminophenylbenzoxazol verunreinigt ist.

0,1518 g gaben 0,4234 g CO_2 und 0,0514 g H_2O
0,1845 g „ 15,3 ccm N (23°, 756 mm)

Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2O_2$	Gefunden:
C 76,43	76,07
H 4,46	3,79
N 8,92	9,25.

Einwirkung von Kaliumselenosulfat auf Benzylchlorid.

Price und Jones (Journ. of the chem. Soc. **95**. 1729.) berichten über Untersuchungen, die sie mit Kaliumselenosulfat und Benzylchlorid ausgeführt haben. Beim Erhitzen einer solchen Mischung, der sie Alkohol zusetzen, erhalten sie Kaliumbenzylselenosulfat $C_6H_5CH_2SeSO_3K$ und als Nebenprodukt Benzyldiselenid $(C_6H_5CH_2)_2Se_2$. Durch Zusatz von Jod oder durch Elektrolyse konnten sie die Ausbeute an Benzyldiselenid noch vermehren.

Price und Jones geben an, daß der Zusatz von Soda zu der Lösung eines Alkylselenosulfats eine Abspaltung von Alkyldiselenid hervorruft. Diese Beobachtung ist wichtig, weil sie ermöglicht, auf eine sehr einfache Weise Benzyldiselenid herzustellen. Eine erkaltete Auflösung von Selen in Natriumsulfit (Natriumselenosulfatlösung) wird mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht, mit der für Benzyldiselenid berechneten Menge Benzylchlorid versetzt und in der Kälte einige Stunden lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt. In dieser Zeit verwandelt sich das Benzylchlorid in Benzyldiselenid, welches durch Filtration von der Mutterlauge getrennt werden kann. Nach Reinigung durch Umkristallisieren aus Alkohol deckt sich der Schmelzpunkt von 90° mit dem von Jackson (Ann. **179**. 1.) angegebenen Schmelzpunkt des Benzyldiselenids.

Benzylselenid.

Das Kaliumselenosulfat kann auch zur Darstellung des Benzylmonoselenids dienen, welches sich oft neben Benzyldiselenid bildet, wenn man nach Price und Jones Benzylselenosulfat bereitet. Als Hauptprodukt erhält

man Benzylselenid folgendermaßen: man läßt zu der siedenden alkoholischen Lösung von Benzylchlorid langsam eine Lösung von Kaliumselenosulfat hinzutropfen, wobei sich in der Hauptsache Benzylselenid bildet. Es wurde durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äther von beigemengtem Diselenid gereinigt und durch eine Selenbestimmung sowie durch den von Jackson (Ann. **179**, 1.) angegebenen Schmelzpunkt 45,5° identifiziert.

0,1705 g gaben 0,0518 g Se

Berechnet für $C_{14}H_{14}Se$	Gefunden:
Se 30,27	30,36

Die Anwendung der Selenosulfate zur Einführung von Selen in organische Verbindungen hat vor allem den Nachteil, daß sich Selen nicht eben bequem in Alkalisulfiten löst. Die Lösung geht merklich erst in der Siedehitze vor sich. Die gebildeten Selenosulfate fangen aber bereits bei dieser Temperatur an, sich zu zersetzen, sodaß es niemals gelingt, die berechnete Menge Selen in den Alkalisulfiten aufzulösen. Diese Schwierigkeit fällt weg bei dem folgenden Verfahren.

Einwirkung von Selen in alkalischer Lösung auf Benzylchlorid.

Viel reichlicher als in den Sulfiten löst sich Selen in Schwefelnatrium oder in Ätzalkalien auf. Es wurde noch nicht festgestellt, welche Selenalkaliverbindungen dabei entstehen mögen.

Jedenfalls aber setzen sie sich leicht und in der Kälte mit Benzylchlorid um. Schüttelt man in der Kälte eine solche Lösung von Selen in Ätzalkalien oder Schwefel-

natrium mit der auf Diselenid berechneten Menge Benzylchlorid mehrere Stunden, so wird die vorher braunrote Lösung fast entfärbt, und man erhält fast reines Benzyldiselenid in sehr guter Ausbeute. Nach Umkristallisieren aus Alkohol zeigt es den von Jackson (Ann. **179**, 1.) angegebenen Schmelzpunkt von 90°.

0,1556 g gaben 0,0720 g Se.

Berechnet für $C_{14}H_{14}Se_2$	Gefunden:
Se 46,47	46,27

Halogenide des Benzyldiselenids.

Es wurde bereits bei der Beschreibung der Phenylbenzoselenazoltetrahalogenide erörtert, daß die Metalloidbasen der Form R_nMd zwei Halogenatome anlagern können. Wie Fromm und seine Mitarbeiter (Ann. **396**, 87.) zeigen, entsprechen auch die Disulfide solchen Metalloidbasen und sind als solche befähigt, vier Halogenatome anzulagern.

$$C_7H_7S \cdot S\,C_7H_7 + 2\,Hlg_2 = C_7H_7S\,Hlg_2 \cdot S\,Hlg_2\,C_7H_7.$$

Die Einwirkung von Halogen auf Benzyldiselenid sollte nun ergeben, ob auch das Selen, seiner großen Analogie mit dem Schwefel entsprechend, sich hier ebenso verhält. Die Versuche ergaben, daß dies in der Tat der Fall ist.

Benzyldiselenidtetrajodid.

Zur Darstellung des Benzyldiselenidtetrajodids wurde Benzyldiselenid in möglichst wenig Chloroform gelöst und mit der auf das Tetrahalogenid berechneten Menge Jod mehrere Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Beim Abkühlen der Lösung scheidet sich eine reichliche Menge dunkelgrüner, metallisch glänzender Kristalle aus. Sie werden nach Absaugen mit wenig Äther ausgewaschen und an der Saugpumpe

getrocknet. Sie zersetzen sich anscheinend schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Benzyljodid, da sie einen an die Benzylhalogene erinnernden, lebhaft zu Tränen reizenden Geruch aussenden. Benzyldiselenidtetrajodid schmilzt unter Zersetzung bei 98°.

Zum Zwecke einer Jodbestimmung wurde das Halogenid in Eisessig gelöst und das Jod mit Silberacetat gefällt.

0,4590 g gaben 0,5062 g AgJ.

Berechnet für $C_{14}H_{14}Se_2J_4$:	Gefunden:
J 59,89	59,61

Benzyldiselenidtetrabromid.

Auch das Benzyldiselenidtetrabromid bildet sich leicht, wenn man zu der konzentrierten Lösung von Benzyldiselenid in Chloroform unter guter Kühlung eine Lösung von Brom in Chloroform hinzugibt. Es scheidet sich nach Zugabe der ersten Tropfen bereits das Benzyldiselenidtetrabromid als rotes Pulver aus. Es wird abgesaugt, mit Äther ausgewaschen und an der Saugpumpe getrocknet. Es schmilzt bei 137°. Auch scheint es noch insofern weniger zersetzlich zu sein als das Tetrajodid, als es bei weitem nicht so sehr nach Benzylhalogenid riecht und zu Tränen reizt wie dieses. Eine Brombestimmung wurde analog der Jodbestimmung ausgeführt.

0,3414 g gaben 0,3868 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{14}Se_2Br_4$:	Gefunden:
Br 48,46	48,21

Spaltung der Benzyltetrahalogenide.

Wie Fromm und seine Mitarbeiter (Ann. **396**, 87.) berichten, gelingt es, die Disulfidtetrahalogenide in heißem Eisessig mit Silberacetat in die entsprechenden Benzyl-

disulfoxyde zu verwandeln. Die Versuche, zu den Benzyldiselenoxyden durch Abspaltung der Halogene mit Silberoxyd oder Silberacetat zu gelangen, blieben erfolglos. Man erhielt dabei weder das erwartete Benzyldiselenoxyd, noch auch Benzyldiselenid zurück, vielmehr nicht kristallisierende Produkte eines tiefergehenden Zerfalles. Auch eine Oxydation des Benzyldiselenids mit Wasserstoffsuperoxyd lieferte kein Benzyldiselenoxyd. Bei der Oxydation mit Salpetersäure beobachtet bereits Jackson (Ann. **179**, 1.), daß das Benzyldiselenid unter Bildung von benzylseleniger Säure gespalten wird.

Benzylselenid aus Benzyldiselenid.

Auf einem neuen, bereits oben beschriebenen Wege wurde Benzylselenid aus Kaliumselenosulfat und Benzylchlorid erhalten. Da sich jedoch Selen in den Alkalisulfiten nur in beschränktem Maße löst, so ist man gezwungen, bei Herstellung größerer Mengen Benzylselenids mit recht großen Quantitäten an Alkalisulfiten wie an Flüssigkeit zu arbeiten. Als weiterer Nachteil tritt noch hinzu, daß man bei dieser Reaktion nicht reines Benzylselenid erhält, sondern stets solches, das durch wechselnde Mengen Benzyldiselenid verunreinigt ist. Die Reinigung von Benzyldiselenid gelingt nur durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol oder Äther. Da in der Einwirkung von Selen in Schwefelnatriumlösung auf Benzylchlorid ein so bequemer Weg zur Darstellung von reinem Benzyldiselenid gefunden war, so war nunmehr die Aufgabe gegeben, eine Methode zu finden, die es gestattet, Benzyldiselenid in bequemster Weise in Benzylmonoselenid überzuführen.

Nun haben Price und Twiss (Journ. of the chem. Soc. **97**–**98**, 1175.), sowie Fromm und Forster (Ann. **394**, 338.) gezeigt, daß Benzyldisulfid durch Alkali, besser noch durch Natriumäthylat aufgespalten wird, und daß

bei der Aufspaltung große Mengen Benzylmerkaptan entstehen. Wenn es gelang, diese Spaltung auf das Benzyldiselenid zu übertragen, so war damit ein Weg zur Herstellung von Benzylmonoselenid gegeben. Dieser Weg erwies sich denn auch als bequem gangbar.

Zu einer Lösung von zwei Äquivalenten Natriumäthylat in absolutem Alkohol gibt man Benzyldiselenid und kocht so lange auf dem Wasserbade unter Rückfluß, bis die Lösung eine tiefrotbraune Farbe angenommen hat. Die rotbraune Farbe rührt von der Bildung des Benzylselenmerkaptids her. Zu dieser Lösung setzt man tropfenweise Benzylchlorid, bis sich die Lösung unter Aufsieden und Abscheidung von Kochsalz entfärbt hat. Nach nochmaligem Kochen unter Rückfluß wird das Reaktionsgemisch der Wasserdampfdestillation unterworfen. Alkohol, überschüssiges Benzylchlorid und Spuren von Benzylselenid gehen mit den Wasserdämpfen über. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich bald ein Öl ab, das bei starkem Abkühlen mit Eis erstarrt. Mit Wasser nachgewaschen, um es von Kochsalz zu reinigen, kristallisiert es aus Alkohol in langen schwachgelben Nadeln, die bei dem von Jackson (Ann. **179**, 1.) für das Benzylselenid angegebenen Schmelzpunkt 45,5° schmelzen.

0,1894 g gaben 0,4468 g CO_2 und 0,0958 g H_2O.
0,2374 g gaben 0,0718 g Se.

Berechnet für $C_{14}H_{14}Se$:		Gefunden:
C	64,37	64,34
H	5,36	5,66
Se	30,27	30,24

Dibenzylselenoäthan.

Die vorstehend beschriebene Spaltungsmethode des Benzyldiselenids mit Natriumäthylat und darauffolgende Alkylierung des gelösten Selenomerkaptids mit Halogen-

alkylen ist weiterer Anwendung fähig. So wurde das Dibenzylselenoäthan durch Spaltung des Benzyldiselenids und folgende Alkylierung mit Äthylenbromid dargestellt. Die Reaktion wird in der gleichen Weise ausgeführt, wie sie zur Gewinnung des Benzylselenids aus Benzyldiselenid Anwendung findet. Auch die Reinigung durch Wasserdampfdestillation und Umkristallisieren aus Alkohol bleibt dieselbe. Dibenzylselenoäthan kristallisiert in hellgelben Nadeln, die bei 68—69° schmelzen. Sie besitzen einen schwachen, aber widerlichen Geruch.

0,2112 g gaben 0,4042 g CO_2 und 0,0914 g H_2O
0,1874 g gaben 0,0802 g Se.

Berechnet für $C_{16}H_{16}Se_2$:		Gefunden:
C	52.18	52,19
H	4,84	4,89
Se	42,94	42,80

Auch Jodmethyl und Jodäthyl reagieren mit dem Selenmerkaptid, das bei der Spaltung von Benzyldiselenid mit Natriumäthylat entsteht. Doch sind die gewonnenen Methyl- bezw. Äthylbenzylselenide, die unter bezw. nahe bei 0° schmelzen, von derart widerlichem Geruch, daß von ihrer näheren Untersuchung Abstand genommen wurde.

Einwirkung von Halogen auf Benzylselenid.

Das Benzylselenid entspricht der einfachsten Form der Metalloidbasen $R_n Md$. Von dem analogen Benzylsulfid ist durch die Arbeiten von Fromm und seinen Mitarbeitern (Ann. **396**, 90.) bekannt geworden, daß es sehr leicht zwei Atome Halogene addiert. Auch das Benzylselenid besitzt diese Fähigkeit.

Benzylseleniddijodid.

Erwärmt man eine konzentrierte Lösung von Benzylselenid in Chloroform längere Zeit mit der auf das Dijodid berechneten Menge Jod unter Rückfluß auf dem Wasserbade, so scheiden sich schon in der Wärme dunkle Kristalle aus, die sich beim Abkühlen noch vermehren. Sie werden an der Saugpumpe abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Die so erhaltenen Kristalle sind klein und von grünmetallischem Glanze, während man aus der langsam verdunstenden Mutterlauge große durchsichtige dunkelviolette Kristalle erhält. Benzylseleniddijodid schmilzt bei 97°.

Zur Jodbestimmung wurde Benzylseleniddijodid in Eisessig gelöst und das Jod mit Silberacetat gefällt.

0,2070 g gaben 0,1882 g AgJ

Berechnet für $C_{14}H_{14}SeJ_2$	Gefunden:
J 49,31	49,14.

Benzylseleniddibromid.

Einer durch Eis gekühlten Lösung von Benzylselenid in möglichst wenig Chloroform fügt man eine konzentrierte Lösung von Brom in Chloroform hinzu. Es fällt ein rotes Pulver von Benzylseleniddibromid aus, das mit Äther gewaschen und an der Saugpumpe getrocknet wird. Die Kristalle schmelzen bei 84°. Die Brombestimmung wurde auf die gleiche Weise wie die Jodbestimmung ausgeführt.

0,4962 g gaben 0,4386 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{14}SeBr_2$:	Gefunden:
Br 37,99	37,62.

Die Zersetzung dieser Monoselenidhalogenide scheint nicht so rasch vor sich zu gehen, wie die der Benzyldiselenidtetrahalogenide, da der Geruch nach Benzylhalogen wohl vorhanden, aber bedeutend schwächer ist.

Auch die Versuche, die Benzylseleniddihalogenide mit Alkalien, Silberoxyd oder Silberacetat in Benzylselenoxyd überzuführen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Man erhielt zwar leicht eine Abspaltung der Halogene, aber weder Benzylselenoxyd noch Benzylselenid, sondern nicht kristallisierende Produkte einer tiefergehenden Spaltung.

Tribenzylselenoniumnitrat.

Da Benzylsulfid durch Salpetersäure (spez. Gew. 1,3) leicht in das Nitrat des Benzylsulfoxyds und in das Benzylsulfoxyd selbst verwandelt werden kann (Maerker, Ann. **196**, 89.), lag es nahe, das Verfahren auf das Benzylselenid zu übertragen, um so zum Selenoxyd und seinen Salzen zu kommen. Solche Oxydationsversuche hat schon Jackson (Ann. **179**, 10.) gemacht. Er erhält eine weiße Masse, die er aus Alkohol umkristallisiert. Als Schmelzpunkt gibt er 88° an. Der Stoff, den er Benzylselenidnitrat nennt, ist fast unlöslich in Wasser und Äther. Eine alkoholische Lösung dieses Benzylselenidnitrates gibt, wie er berichtet, mit Salzsäure einen weißen Niederschlag, welcher sich beim Umkristallisieren in gelbe oder braune Nadeln verwandelt. Einen Schmelzpunkt dieses Benzylselenidchlorids gibt er nicht an, wie er auch von beiden Stoffen keinerlei Analysen veröffentlicht. Jackson war augenscheinlich der Meinung, Benzylselenoxyd und dessen Salze in Händen zu haben. Diese Annahme ist indessen irrig.

Erwärmt man Benzylselenid mit verdünnter oder konzentrierter Salpetersäure oder läßt man es in der Kälte mit konzentrierter Salpetersäure stehen, so bildet

sich nicht Benzylselenidnitrat, sondern die Reaktion verläuft weit komplizierter und liefert als Endprodukt Tribenzylselenoniumnitrat.

Als günstigste Darstellungsmethode des Tribenzylselenoniumnitrats hat sich das Verreiben von Benzylselenid mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,3) ergeben. Man überläßt das Reaktionsgemisch noch mehrere Stunden sich selbst und filtriert nach dem Verdünnen mit Wasser ab. Der Rückstand läßt sich aus verdünnter Salpetersäure umkristallisieren oder durch Lösen in wenig Alkohol und folgendes Fällen mit Äther rein erhalten. Tribenzylselenoniumnitrat kristallisiert in langen weißen Nadeln, die keinen scharfen Schmelzpunkt aufweisen. Geht man mit der Temperatur rasch hoch, so zersetzen sie sich ziemlich konstant bei 102—103°. Hält man die Temperatur jedoch längere Zeit auf 80°, so schmelzen sie auch hierbei unter Zersetzung.

0,2425 g gaben 0,5388 g CO_2 und 0,1124 g H_2O
0,1996 g gaben 0,0380 g Se
0,3942 g gaben 12,2 ccm N (23°, 740 mm).

Berechnet für $C_{21}H_{21}SeNO_3$:		Gefunden:
C	60,86	60,60
H	5,07	5,19
Se	19,08	19,04
N	3,38	3,40

Über eine sehr ähnlich verlaufende Reaktion bei der elektrolytischen Oxydation des Benzylsulfids berichten Fichter und Sjoestedt (Ber. **43**, 3422.). Sie erhalten bei der elektrolytischen Oxydation des Benzylsulfids in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure als Endprodukt Tribenzylsulfoniumsulfat. Sie nehmen an, daß bei

der Oxydation ein Teil des Benzylsulfids zerstört wird unter Bildung von Benzylalkohol und Benzylsulfosäure.

$$C_6H_5CH_2 \cdot S \cdot CH_2C_6H_5 + 3O + H_2O = C_6H_5CH_2OH + C_6H_5CH_2SO_3H$$

Der durch die Oxydation gebildete Benzylalkohol vereinigt sich nun bei Gegenwart von Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure mit unangegriffenem Benzylsulfid zu Tribenzylsulfoniumsulfat:

$$C_6H_5CH_2 \cdot S \cdot CH_2C_6H_5 + C_6H_5CH_2OH + H_2SO_4 = \begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! S \!\!<\!\! \begin{matrix} CH_2C_6H_5 \\ \\ SO_4H \end{matrix} + H_2O.$$

Für die Berechtigung dieser Annahme gelingt es ihnen, den Beweis zu erbringen, indem sie aus Benzylsulfid und Benzylalkohol in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure Benzylsulfoniumsulfat erhalten.

Man darf wohl einen ähnlichen Verlauf der Bildung des Tribenzylselenoniumnitrates bei der Oxydation des Benzylselenids mit Salpetersäure annehmen. Es gelang indessen nicht, aus Benzylalkohol und Benzylselenid in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure Tribenzylselenoniumsulfat zu erhalten. Denn beim gelinden Erwärmen von Benzylselenid mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt sich dieses auch in Gegenwart von Benzylalkohol unter Abscheidung von Selen.

Tribenzylselenoniumchlorid.

Jackson (Ann. **179**, 10.) beschreibt bei seinen Untersuchungen über sein „Benzylselenidnitrat“ einen weißen Niederschlag, den er beim Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung von Benzylselenidnitrat erhält. Er glaubt Benzylselenidchlorid vor sich zu haben. Beim Umkristallisieren zersetzt dieses sich sehr leicht, indem die Kristalle sich gelb bis braun färben.

Auch dieses spricht dafür, daß Jackson's „Benzylselenidnitrat“ nichts anderes als das Tribenzylselenoniumnitrat gewesen sein dürfte. Denn Tribenzylselenoniumnitrat gibt, wenn es in Alkohol gelöst und in diese Lösung unter Kühlung gasförmige Salzsäure eingeleitet wird, eine Fällung von weißen glänzenden Nadeln. Sie werden mit Äther ausgewaschen und schmelzen bei 92° unter Zersetzung. Tribenzylselenoniumchlorid ist bedeutend zersetzlicher als das Nitrat. Letzteres konnte wochenlang unverändert aufbewahrt werden, während das Chlorid sich schon nach wenigen Tagen unter Selenabscheidung rot färbte.

0,2120 g gaben 0,0798 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{21}SeCl$:	Gefunden:
Cl 9,16	9,31.

Aus dem Tribenzylselenoniumchlorid wurde durch Fällung des Chlors mit Silbernitrat Tribenzylselenoniumnitrat zurückerhalten.

Vorliegende Arbeit wurde im W.-S. 1911/12 im chemischen Institut der Universität Freiburg i. B. unter Leitung des Herrn Prof. Fromm begonnen und im W.-S. 1912/13 beendet.

Es ist mir eine willkommene Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für die Unterstützung und das mir in reichem Maße erwiesene Wohlwollen meinen ehrerbietigen Dank auszusprechen.

Herrn Professor Gattermann bin ich für die freundliche Gesinnung, die er im Laufe meiner Studienzeit mir gegenüber stets an den Tag gelegt hat, zu großem Danke verpflichtet.